

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-211646

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 07-015646

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 02.02.1995

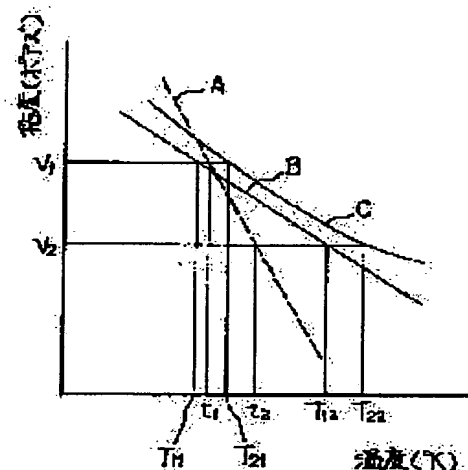
(72)Inventor : KIMURA FUMIO
ASANAE MASUMI
OCHIAI MASAHIKA

(54) TONER FOR THERMAL FIXING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal fixing toner having excellent offset resistance and a wide range for fixing temp. which is hardly influenced by the temp. change during fixing.

CONSTITUTION: This toner is obtd. by mixing toner particles essentially comprising a fixing resin having 3-40KOHmg/g acidity and a coloring agent with particles of a crosslinking agent which crosslinks with the fixing resin by heating. The crosslinking agent is added by 0.1-10 pts.wt. to 100 pts.wt. of the fixing resin so that the crosslinking agent is dispersed and fixed to the toner particle surfaces or inside of the particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for heat fixation characterized by the acid number mixing the toner particle which uses as an indispensable component the resin for fixation which is 3 - 40 KOHmg/g, and a coloring agent, and the cross linking agent particle which carries out crosslinking reaction to the resin for fixation with heating to the resin 100 weight section for fixation at a rate of the cross linking agent particle 0.1 - 10 weight sections.

[Claim 2] The toner for heat fixation characterized by the acid number carrying out distributed immobilization of the cross linking agent particle which carries out crosslinking reaction of the resin for fixation which is 3 - 40 KOHmg/g, and the coloring agent to the resin for fixation with heating on the front face of the toner particle used as an indispensable component at a rate of 0.1 - 10 weight section to the resin 100 weight section for fixation.

[Claim 3] The toner for heat fixation characterized by making the interior of the toner particle which uses as an indispensable component the resin for fixation whose acid number is 3 - 40 KOHmg/g, and a coloring agent connote the cross linking agent particle which carries out crosslinking reaction to the resin for fixation with heating at a rate of 0.1 - 10 weight section to the resin 100 weight section for fixation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Its fixation temperature requirement is wide while this invention is sometimes excellent at offset-proof nature about the toner for heat fixation which carries out visible development of the electrostatic-charge image formed on image support, and it is related with the toner for heat fixation which cannot be easily influenced by the temperature fluctuation at the time of fixation.

[0002]

[Description of the Prior Art] After using a photo conductor drum as image support and carrying out uniform electrification of the photo conductor drum front face with a corona-electrical-charging means etc. as the image formation approach in conventional, for example, electrophotography, equipment, the approach of being expose, forming an electrostatic-charge image in a photo conductor drum front face, developing by the magnetic brush method etc. using a developer, imprinting on a record member, and carrying out heating fixation further be most general approach. In addition, a heat roll, oven, a flash plate, etc. are used as a heating means, and whenever [stoving temperature] uses the sensor of a thermostat and others, for example, it is controlled by 160 degrees C **5 degrees C.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above heating fixation approaches, although it controls the skin temperature of a heat roll to make it correspond with the description of the resin for fixation which constitutes the toner to be used, and to become the optimal melt viscosity in performing heating fixation with a heat roll, the skin temperature of a heat roll changes by the transient overshoot of the actuation of a heat roll and a halt, the **** condition of the detail paper, an environmental condition, and a heat roll etc. Therefore, the melt viscosity of the resin for fixation will also change and the condition of fixable or offset changes. For this reason, there is a trouble that the range of the allowance fixation temperature in heating fixation means including a heat roll becomes narrow, and the design of a heating anchorage device and a fabrication become more complicated.

[0004] Although a proposal (for example, refer to JP,61-110155,A) which, on the other hand, extends the range of the optimal melt viscosity in the toner for heat fixation or allowance melt viscosity is made, it will not have resulted, by the time it is fully satisfied to a still severer request in recent years.

[0005] Drawing 1 is drawing showing the relation between the temperature of the toner for heat fixation, and viscosity. In drawing 1, a broken line A corresponds to the conventional thing. That is, the temperature requirement for fixation corresponding to these supposing the optimal melt viscosity is $v_1 - v_2$ (poise) is $t_1 - t_2$. It becomes (degree K). Therefore, in order to make this temperature requirement expand, a toner for heat fixation which has a property like continuous lines B and C is desired. The temperature requirement for fixation may be expanded to $T_{11} - T_{12}$, or $T_{21} - T_{22}$ by this. However, the toner for heat fixation which has such a property does not appear until now, but the implementation is desired immediately.

[0006] While this invention solves the trouble which exists in the above-mentioned conventional technique and excelling in offset-proof nature, a fixation temperature requirement is wide, and it aims at offering the toner for heat fixation which cannot be easily influenced by the temperature fluctuation at the time of fixation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the technical means that the acid number first mixed the toner particle which uses as an indispensable component the resin for fixation which is 3 - 40 KOHmg/g, and a coloring agent, and the cross linking agent particle which carries out

crosslinking reaction to the resin for fixation with heating to the resin 100 weight section for fixation in the 1st invention at a rate of the cross linking agent particle 0.1 - 10 weight sections were adopted.

[0008] Next, in the 2nd invention, the technical means that the acid number carried out distributed immobilization of the cross linking agent particle which carries out crosslinking reaction to the resin for fixation with heating on the front face of the toner particle which uses as an indispensable component the resin for fixation which is 3 - 40 KOHmg/g, and a coloring agent at a rate of 0.1 - 10 weight section to the resin 100 weight section for fixation were adopted.

[0009] Furthermore, the technical means of making the cross linking agent particle which carries out crosslinking reaction to the resin for fixation with heating connote at a rate of 0.1 - 10 weight section to the resin 100 weight section for fixation were adopted as the interior of the toner particle which uses as an indispensable component the resin for fixation whose acid number is 3 - 40 KOHmg/g, and a coloring agent in the 3rd invention.

[0010] Since bridge formation acting the acid number of the resin for fixation in the above-mentioned invention with a cross linking agent particle becomes being less than 3 KOHmg/g inadequate, and the crosslinking reaction at the time of fixation does not fully advance, but it will be in the condition that the aggregate and the resin for fixation of a cross linking agent particle were intermingled and controlling [of melt viscosity] becomes inadequate, it is not desirable. Moreover, if the acid number of the resin for fixation exceeds 40 KOHmg/g, since a lot of functional groups will exist and the moisture resistance as a toner falls into the resin for fixation, it is inconvenient.

[0011] As above resin for fixation, polyester resin, a polybutadiene resin or the styrene-acrylic resin containing an acrylic-acid radical, styrene-butadiene resins, or epoxy denaturation styrene-acrylic resin can be used, for example.

[0012] Next, the loadings of the cross linking agent particle which a toner particle is made to connote [which connotes and mixes and front-face-fixes] are 0.1 to the resin 100 weight section for fixation. It becomes inadequate bridge formation acting with the resin for the fixation [be / it / under the weight section] at the time of fixation, and it is not desirable by the same reason as the case where the acid number of said resin for fixation is low. On the other hand, if loadings exceed 10 weight sections, it is inconvenient in order to reduce fixable [as a toner].

[0013] As above cross linking agents, a metallic oxide, a metal-containing azo compound, a sulfur compound, organic peroxide, polyurethane, diisocyanate, an epoxy compound, a silane compound, etc. are mentioned.

[0014] As for the toner for heat fixation of this invention, it is desirable to form in the mean particle diameter of 5-10 micrometers. Since resolution and development nature fall that a mean diameter is size from 10 micrometers on the other hand preferably since ground fogging and toner scattering arise that a mean diameter is smallness from 5 micrometers, it is inconvenient. Moreover, the thing of the insulation [volume resistivity / the point which raises imprint nature to] 1013ohm and more than cm is desirable, What is easy to be charged by friction with a carrier and a DOKUDA blade again (the amount of frictional electrifications an absolute value more than 5microc/g) is desirable.

[0015] In addition, the mean particle diameter (volume) of a toner is a grading-analysis meter (Coulter counter model TA[by the coal tar electronics company]- II). It used and measured. Moreover, volume resistivity is the electric field of DC4 kV/cm, and is the value which was filled up with about tenmg of samples into the cylinder made from Teflon (trade name) with a bore of 3.05mm, impressed the load of 100gf, and was measured with the insulation-resistance tester (4329by YOKOGAWA Hewlett Packard A mold). Furthermore, the amount of frictional electrifications is the value measured at 5% (a ferrite carrier (Hitachi Metals KBN- 100) is used as a standard carrier) of toner concentration with the commercial amount measuring instrument of blowing off frictional electrifications (Toshiba Chemical TB-200 mold).

[0016] Moreover, although coloring agents other than the above-mentioned resin for fixation, such as pigments, such as carbon black, aniline blue, chrome yellow, and a rose bengal, and various colors, are made to contain as an indispensable component in a toner, these may be 10 or less % of the weight in consideration of dispersibility.

[0017] In addition, when considering as a magnetic toner, magnetite, a ferrite, etc. are made to contain ten to 75% of the weight as magnetic powder. Since fixable will fall if magnetic powder produces toner scattering at less than 10 % of the weight and, on the other hand, exceeds 75 % of the weight, neither is desirable.

[0018] Furthermore, although plasticizers other than the above, such as release agents, such as electrification control agents, such as Nigrosine and a metal complex, polyolefine, and an aliphatic compound, a silica, and an alumina, can be used as an arbitration component, in order to secure fixable, it is desirable [the total amount of these arbitration components] to consider as 10 or less % of the weight.

[0019] After it blends dryly the resin for fixation, and a coloring agent, the toner for heat fixation of this invention carries out heating kneading, and after cooling solidification, it carries out grinding classification and let it be the mean particle diameter of 5-10 micrometers. And this toner particle and said cross linking agent particle are mixed, or on the front face of a toner particle, distributed immobilization is carried out and a cross linking agent particle is produced.

[0020] Or homogeneity may be made to distribute a cross linking agent particle in a monomer, and the approach of making it connote in a toner particle with a polymerization means may be taken. In addition, even if it uses the toner for heat fixation of this invention as an one component system magnetism toner, it may mix a nonmagnetic toner or a magnetic toner with magnetic carriers, such as iron powder and a ferrite, and it may be used for it as a binary system developer.

[0021]

[Function] By the above-mentioned configuration, by being heated by heating means to be imprinted in the record paper and to constitute a fixation means, the resin for fixation and a cross linking agent particle can cause and fuse crosslinking reaction, and the toner which adhered to the electrostatic-charge image on image support electrostatic can be established in the toner image. Therefore, before reaching a heating means, crosslinking reaction may raise a resistance to environment by not happening.

[0022]

[Example] Four kinds of magnetic toners of following A-D are produced first. Among these, Toner D is the conventional thing and was made into the example of a comparison.

((A) Toner) the weight section -- un--- a line -- after dry blending, with the kneader, heating melting kneading is carried out and cooling solidification of polyester (acid-number 20 KOHmg/g) 50, magnetite (Toda Kogyo make EPT500) 45, polypropylene (Mitsubishi formation make TP32) 3, and the electrification control agent (BONTORON S-34 made from the ORIENT chemistry) 1 was carried out, and the jet mill etc. ground and it considered as the toner particle with a mean particle diameter of 10 micrometers by the classification. Next, they are a cross linking agent (BONTORON E81 made from the ORIENT chemistry) 1, and the hydrophobic silica (product made from Japanese Aerosil R972) 0.5 to this toner particle. By adding and mixing by the V type mixer, distributed immobilization of a cross linking agent and the hydrophobic silica is carried out on the front face of a toner particle, and it is volume resistivity 6×10^{14} ohm-cm, It considered as the magnetic toner of amount c/g of -23micro of frictional electrifications.

((B) Toner) To the toner particle in said toner A, magnesium stearate (cross linking agent) and a hydrophobic silica were added similarly, and it mixed with the Henschel mixer, and considered as the magnetic toner. Although some above-mentioned additives in this case adhere to a toner particle, most is in a floating condition.

((C) Toner) After stirring the monomer which consists of the styrene 70 section, the n-butyl acrylate 20 section, and the acrylic-acid 10 section by the weight ratio in the water solution which consists of the ion-exchange-water 400 section, the hydroxypropylcellulose 1 section, and the potassium persulfate 5 section and being dropped in nitrogen-gas-atmosphere mind, the emulsion (20 % of the weight of solid content) which is made to carry out a polymerization reaction at 70 degrees C for 8 hours, and contains a styrene-acrylic copolymer particle with a particle size of 1 micrometer or less was obtained.

[0023] As the magnetic powder (Toda Kogyo make MTA-305) 80 section which carried out surface treatment of the silane coupling agent (SZ6083 made from TORE silicon) to the emulsion 500 above-mentioned section beforehand, the electrification control agent (T-2Ns of the Nippon Kayaku kaya charges) 1 section, and a cross linking agent Hold for 3 hours, it was made to meet at 70 degrees C, mixing and stirring the epoxy grinding particle (product made from shell chemistry EP-1002, particle size of 5 micrometers or less) 6 section, and floc with a mean particle diameter of 7 micrometers or less was formed. It is a silica (Wacker make H-2000) 0.5 to after [cooling] filtration, rinsing, and the floc particle obtained by carrying out reduced pressure drying. The section was added and the magnetic toner was obtained. The volume resistivity of this magnetic toner was 2×10^{14} ohm and cm, and the amount of frictional electrifications was -15microc/g.

((D) Toner) In the weight section, after dry blending, heating melting kneading is carried out and cooling solidification of the styrene-n butyl methacrylate copolymer 50, magnetite (Toda Kogyo make EPT-500) 45, polypropylene (Mitsubishi Chemical make TP32) 3, and the electrification control agent (BONTORON E81 made from the ORIENT chemistry) 2 was carried out with the kneader, and the jet mill etc. ground and it considered as the toner particle with a mean particle diameter of 10 micrometers by the classification. Next, it is the hydrophobic silica (product made from Japanese Aerosil R972) 0.5 to this toner particle. It added and considered as the magnetic toner. The volume resistivity of this magnetic toner is $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, The amount of frictional electrifications was -23microc/g.

[0024] Next, each toner A-D and the ferrite carrier (Hitachi Metals make KBN-100, the mean particle diameter of 50 micrometers, 37-105 micrometers of particle size distributions, volume resistivity $108 \Omega \cdot \text{cm}$) of the above-mentioned example and the example of a comparison were mixed, it considered as the magnetic developer of 40 % of the weight of toner concentration, and image formation was performed.

[0025] In this case, the photo conductor drum which is image support was formed by OPC, and was made into surface potential-500V and the peripheral speed of 60mm/second. The development roll was considered as permanent magnet member (four pole, development magnetic pole (N pole) surface-inductive-flux 800G) immobilization and the outer-diameter sleeve revolution made from SUS304 of 20mm (150r.p.m.). In addition, development gap 0.4mm, doctor gap It could be 0.3mm. the obtained toner image -- a regular paper -- the corona-transfer back, OIRESU type hot calender roll fixation (they are the addressing [to 5 degree C] adjustable, and the linear pressure of 1kg/cm about fixation temperature) -- it carried out. A table 1 is as a result of [by the above] image assessment.

[0026]

[A table 1]

トナー	画像濃度	定着性	光 沢	定 着 温 度 (°C)	コールドオフセット発生温度 (°C)	ホットオフセット発生温度 (°C)
A	1.40	100	なし	180	100	>220
B	1.41	95	なし	180	100	>220
C	1.38	90	なし	150	100	210
D	1.35	90	有	180	120	150

[0027] Since an image has gloss in what is depended on the magnetic developer which comes to mix the toner D which is an example of a comparison so that clearly from a table 1, there is an echo of a beam of light and there is a fault of being hard to see. Moreover, the temperature requirement which offset does not generate is restricted to 30 degrees C, and an allowance fixation temperature requirement is narrow. Therefore, by temperature fluctuation at the time of fixation, it is admitted that the effect which it has on image formation is size.

[0028] On the other hand, in what is depended on the magnetic developer which comes to mix toner A-C, since it is lusterless in an image, there is no effect by echo of a beam of light, and it excels in respect of conspicuousness. Moreover, low [cold offset generating temperature], since hot offset generating temperature is high, it is admitted that the allowance fixation temperature requirement is large. Therefore, while setting out of a fixation temperature requirement becomes very easy, it is admitted that the effect by change of a fixation environmental condition decreases.

[0029] In this example, although the magnetic developer which comes to mix a magnetic toner and a ferrite carrier was described, other magnetic carriers may be used, a magnetic toner independent thing may be used, and the case of a nonmagnetic toner is further sufficient.

[0030]

[Effect of the Invention] Since this inventions are a configuration like description, and an operation above, they can do the following effectiveness so.

[0031] (1) Since viscosity is improved by crosslinking reaction for the first time at the time of fixation in order to distribution-fix or to make mixing and a front face connote the cross linking agent particle which carries out

crosslinking reaction to the resin for fixation with heating, offset-proof nature is high.

[0032] (2) Since the non-offsetting temperature requirement is wide, even if there is temperature fluctuation at the time of fixation, a high-definition image can be formed.

(3) Since gloss is not produced in an image while fixable is good, a very legible image is obtained.

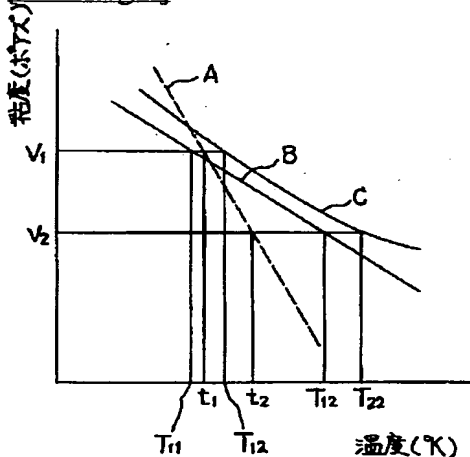
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211646

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08			
	9/087			
			G 0 3 G 9/ 08	3 4 1 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

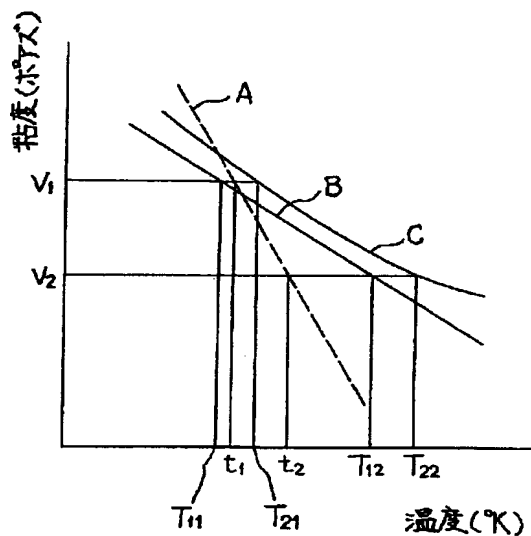
(21) 出願番号	特願平7-15646	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月2日	(72) 発明者	木村 文雄 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
		(72) 発明者	朝苗 益実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
		(72) 発明者	落合 正久 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
		(74) 代理人	弁理士 森田 寛

(54) 【発明の名称】 熱定着用トナー

(57) 【要約】

【目的】 耐オフセット性が優れ、定着温度範囲が広く、定着時の温度変動による影響を受けにくい熱定着用トナーを提供する。

【構成】 酸価が3～40 KOHmg/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子に、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の割合で、混合、表面に分散固定または内部に内包させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子と、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子とを、定着用樹脂100重量部に対して架橋剤粒子0.1～10重量部の割合で混合したことを特徴とする熱定着用トナー。

【請求項2】 酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子の表面に、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の割合で分散固定したことを特徴とする熱定着用トナー。

【請求項3】 酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子の内部に、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の割合で内包させたことを特徴とする熱定着用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、画像担体上に形成された静電荷像を可視顕像化する熱定着用トナーに関するものであり、時に耐オフセット性に優れると共に、定着温度範囲が広く、定着時の温度変動による影響を受けにくい熱定着用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば電子写真装置における画像形成方法としては、画像担体として感光体ドラムを使用し、コロナ帯電手段等によって感光体ドラム表面を一様帯電させた後、露光して感光体ドラム表面に静電荷像を形成し、現像剤を使用して磁気ブラシ法等により顕像化し、記録部材上に転写し、更に加熱定着する方法が最も一般的な方法である。なお加熱手段としてはヒートロール、オープン、フラッシュ等が使用され、加熱温度はサーモスタットその他のセンサを使用して、例えば160℃±5℃に制御されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような加熱定着方法において、例えばヒートロールによる加熱定着を行う場合には、使用するトナーを構成する定着用樹脂の性状と対応させて最適の熔融粘度となるようにヒートロールの表面温度を制御するのであるが、ヒートロールの作動および停止、記録紙の通紙状態、環境条件、ヒートロールのオーバーシュート等によってヒートロールの表面温度が変化する。従って定着用樹脂の熔融粘度もまた変化する事となり、定着性やオフセットの状態が変化する。このためヒートロールをはじめとする加熱定着手段における許容定着温度の範囲が狭くなり、加熱定着装置の設計、製作がより煩雑となるという問題点がある。

【0004】一方熱定着用トナーにおける最適熔融粘度若しくは許容熔融粘度の範囲を広げるような提案（例えば特開昭61-110155号公報参照）がされている

が、近年の更に厳しい要請に対して十分に満足するまでに至っていない。

【0005】図1は熱定着用トナーの温度と粘度との関係を示す図である。図1において破線Aは従来のものに対応するものである。すなわち最適の熔融粘度が $v_1 \sim v_2$ （ボアズ）であるとする、これらに対応する定着用の温度範囲は $t_1 \sim t_2$ （°K）となる。従ってこの温度範囲を拡大させるためには、実線B若しくはCのような特性を有する熱定着用トナーが望まれる。これにより定着用の温度範囲は $T_{11} \sim T_{12}$ 若しくは $T_{21} \sim T_{22}$ に拡大され得ることとなる。しかしながらこのような特性を有する熱定着用トナーはこれまでに出現しておらず、早急にその実現が望まれている。

【0006】本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、耐オフセット性に優れると共に、定着温度範囲が広く、定着時の温度変動による影響を受けにくい熱定着用トナーを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、まず第1の発明においては、酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子と、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子とを、定着用樹脂100重量部に対して架橋剤粒子0.1～10重量部の割合で混合する、という技術的手段を採用した。

【0008】次に第2の発明においては、酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子の表面に、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の割合で分散固定する、という技術的手段を採用した。

【0009】更に第3の発明においては、酸価が3～40 KOHmq/gである定着用樹脂と着色剤とを必須成分とするトナー粒子の内部に、加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の割合で内包させる、という技術的手段を採用した。

【0010】上記の発明における定着用樹脂の酸価が3 KOHmq/g未満であると、架橋剤粒子との架橋作用が不十分となり、定着時における架橋反応が十分に進行せず、架橋剤粒子の凝集物と定着用樹脂とが混在した状態となり、熔融粘度の制御が不十分となるため好ましくない。また定着用樹脂の酸価が40 KOHmq/gを超えると、定着用樹脂中に多量の官能基が存在することとなり、トナーとしての耐湿性が低下するため不都合である。

【0011】上記のような定着用樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂、あるいはアクリル酸基を含むスチレン-アクリル系樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂またはエポキシ変性スチレン-アクリル

樹脂等を使用することができる。

【0012】次にトナー粒子に混合、表面固定若しくは内包させる架橋剤粒子の配合量が、定着用樹脂100重量部に対して0.1重量部未満であると、定着時における定着用樹脂との架橋作用が不十分となり、前記定着用樹脂の酸価が低い場合と同様の理由により好ましくない。一方配合量が10重量部を超えると、トナーとしての定着性を低下させるため不都合である。

【0013】上記のような架橋剤としては、金属酸化物、含金属アゾ化合物、イオウ化合物、有機過酸化物、ポリウレタン、ジイソシアネート、エポキシ化合物、シラン化合物等が挙げられる。

【0014】本発明の熱定着用トナーは、平均粒径5～10 μ mに形成するのが好ましい。平均粒径が5 μ mより小であると地カブリやトナー飛散が生じるため好ましくなく、一方平均粒径が10 μ mより大であると解像度および現像性が低下するため不都合である。また転写性を向上させる点から体積固有抵抗が10¹¹ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性のものが好ましく、またキャリアとドクダブレードとの摩擦により帯電し易いもの（摩擦帯電量が絶対値で5 $\mu\text{C/g}$ 以上）が好ましい。

【0015】なおトナーの平均粒径（体積）は、粒度分析計（コールターエレクトロニクス社製コールターカウンタモデルTA-II）を使用して測定した。また体積固有抵抗は、DC4kV/cmの電場で、内径3.05mmのテフロン（商品名）製シリンダー中に試料を10数mg充填し、100gfの荷重を印加して、絶縁抵抗計（横河ヒューレットパッカード製4329A型）により測定した値である。更に摩擦帯電量は市販のブローオフ摩擦帯電量測定器（東芝ケミカル製TB-200型）により、トナー濃度5%（標準キャリアとしてフェライトキャリア（日立金属製KBN-100）を使用）にて測定した値である。

【0016】またトナー中には上記定着用樹脂の他に必須成分として、カーボンブラック、アニリンブルー、クロムイエロー、ローズベンガル等の顔料、各種染料等の着色剤を含有させるが、これらは分散性を考慮して10重量%以下とする。

【0017】なお磁性トナーとするときには、磁性粉としてマグネタイト、フェライト等を10～75重量%含有させる。磁性粉が10重量%未満ではトナー飛散を生じ、一方75重量%を超えると定着性が低下するため何れも好ましくない。

【0018】更に任意成分としては上記の他に、ニグロシン、金属錯体等の帯電制御剤、ポリオレフィン、脂肪族化合物等の離型剤、シリカ、アルミナ等の流動化剤を使用することができるが、定着性を確保するためにこれらの任意成分の総量は10重量%以下とするのが好ましい。

【0019】本発明の熱定着用トナーは、定着用樹脂と

着色剤とを乾式混合した後、加熱混練し、冷却固化後、粉碎分級して、平均粒径5～10 μ mとする。そしてこのトナー粒子と前記架橋剤粒子とを混合するか、または架橋剤粒子をトナー粒子の表面に分散固定して作製する。

【0020】またはモノマー中に架橋剤粒子を均一に分散させ、重合手段によってトナー粒子中に内包させる方法を探ってもよい。なお本発明の熱定着用トナーは、一成分系磁性トナーとして使用しても、非磁性トナー若しくは磁性トナーを鉄粉、フェライト等の磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用してもよい。

【0021】

【作用】上記の構成により、画像担体上の静電荷像に静電的に付着したトナーは、記録紙上に転写されて定着手段を構成する加熱手段によって加熱されることにより、定着用樹脂と架橋剤粒子とが架橋反応を起こして溶融し、トナー像を定着することができるのである。従って加熱手段に到達する前においては、架橋反応は起こらないことにより、耐環境性を向上させ得るのである。

【0022】

【実施例】まず下記A～Dの4種類の磁性トナーを作製する。このうちトナーDは従来のものであり、比較例とした。

（トナーA）重量部で非線状ポリエステル（酸価20KOHmg/g）50、マグネタイト（戸田工業製 EPT500）45、ポリプロピレン（三洋化成製 TP32）3、帯電制御剤（オリエント化学製 ポントロンS-34）1を乾式混合後、ニーダによって加熱溶融混練し、冷却固化させ、ジェットミル等で粉碎し、分級により、平均粒径10 μ mのトナー粒子とした。次にこのトナー粒子に架橋剤（オリエント化学製 ポントロンE81）1と疎水性シリカ（日本アエロジル製 R972）0.5を添加して、V型ミキサーで混合することにより、架橋剤と疎水性シリカとをトナー粒子の表面に分散固定し、体積固有抵抗 $6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、摩擦帯電量 $-23 \mu\text{C/g}$ の磁性トナーとした。

（トナーB）前記トナーAにおけるトナー粒子に、ステアリン酸マグネシウム（架橋剤）と疎水性シリカを同様に添加して、ヘンシェルミキサーで混合して磁性トナーとした。この場合の上記添加物は、一部がトナー粒子に付着するが、大部分は浮遊状態である。

（トナーC）重量比でスチレン70部、n-ブチルアクリレート20部、アクリル酸10部からなるモノマーを、イオン交換水400部、ヒドロキシプロピルセルロース1部、過硫酸カリウム5部からなる水溶液中において攪拌し、窒素雰囲気中で滴下した後、70℃で8時間重合反応させて粒径1 μ m以下のスチレン-アクリル系共重合体粒子を含むエマルジョン（固形分20重量%）を得た。

【0023】上記エマルジョン500部に、予めシラン

カップリング剤（トーレスリコン製SZ6083）を表面処理した磁性粉（戸田工業製 MTA-305）80部、帯電制御剤（日本化薬製 カヤチャーJ-T-2N）1部および架橋剤としてエポキシ粉碎微粒子（シエル化学製 EP-1002、粒径5 μ m以下）6部を混合して、攪拌しながら70℃で3時間保持して会合させ、平均粒径7 μ m以下の凝集体を形成した。冷却後濾過、水洗、減圧乾燥して得られた凝集体粒子にシリカ（ワッカー製 H-2000）0.5部を添加して磁性トナーを得た。この磁性トナーの体積固有抵抗は $2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、摩擦帯電量は $-15 \mu\text{C/g}$ であった。

（トナーD）重量部でスチレン-nブチルメタクリレート共重合体50、マグネタイト（戸田工業製 EPT-500）45、ポリプロピレン（三洋化成製 TP32）3、帯電制御剤（オリエント化学製 ポントロンE81）2を乾式混合後、ニーダによって加熱熔融混練し、冷却固化させ、ジェットミル等で粉碎し、分級により平均粒径10 μ mのトナー粒子とした。次にこのトナー粒子に疎水性シリカ（日本アエロジル製 R972）0.5部を添加して磁性トナーとした。この磁性トナーの体積固有抵抗は $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、摩擦帯電量は $-23 \mu\text{C/g}$ であった。

【0024】次に上記実施例および比較例の各トナーA～Dとフェライトキャリア（日立金属製 KBN-100、平均粒径50 μ m、粒度分布37～105 μ m、体積固有抵抗 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）とを混合してトナー濃度40重量%の磁性現像剤とし、画像形成を行った。

【0025】この場合、画像担体である感光体ドラムはOPCにより形成し、表面電位 -500V 、周速60mm/秒とした。現像ロールは永久磁石部材（4極、現像磁極（N極）表面磁束密度800G）固定、SUS304製外径20mmスリーブ回転（150r.p.m.）とした。なお現像ギャップ0.4mm、ドクターギャップ0.3mmとした。得られたトナー像は普通紙にコロナ転写後、オイルスタンプの熱ロール定着（定着温度を5℃宛可変、線圧1kg/cm）した。表1は上記による画像評価結果である。

【0026】

【表1】

トナー	画像濃度	定着性	光 沢	定 着 温 度 (℃)	コールドオフセット発生温度 (℃)	ホットオフセット発生温度 (℃)
A	1.40	100	なし	180	100	>220
B	1.41	95	なし	180	100	>220
C	1.38	90	なし	150	100	210
D	1.35	90	有	180	120	150

【0027】表1から明らかなように、比較例であるトナーDを混合してなる磁性現像剤によるものにおいては、画像が光沢を有するため、光線の反射があり、見づらいという欠点がある。またオフセットが発生しない温度範囲が30℃に限られており、許容定着温度範囲が狭い。従って定着時の温度変動により、画像形成に与える影響が大であると認められる。

【0028】これに対してトナーA～Cを混合してなる磁性現像剤によるものにおいては、画像には光沢がないため、光線の反射による影響がなく、見易さの点で優れている。またコールドオフセット発生温度が低く、かつホットオフセット発生温度が高いため、許容定着温度範囲が広がっていることが認められる。従って定着温度範囲の設定が極めて容易になると共に、定着環境条件の変化による影響が少なくなることが認められる。

【0029】本実施例においては、磁性トナーとフェライトキャリアとを混合してなる磁性現像剤について記述したが、他の磁性キャリアを使用してもよく、磁性トナ

ー単独のものを使用してもよく、更には非磁性トナーの場合でもよい。

【0030】

【発明の効果】本発明は以上記述のような構成および作用であるから、下記の効果を奏し得る。

【0031】(1) 加熱により定着用樹脂と架橋反応する架橋剤粒子を、混合、表面に分散固定または内包させたものであるため、定着時において初めて架橋反応により粘度を向上するから、耐オフセット性が高い。

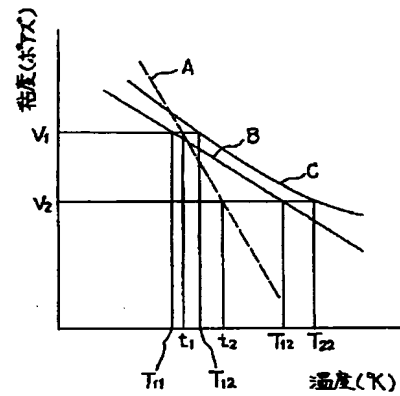
【0032】(2) 非オフセット温度範囲が広いため、定着時における温度変動があっても、高画質の画像を形成できる。

(3) 定着性が良好であると共に、画像に光沢を生じないため、極めて見易い画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱定着用トナーの温度と粘度との関係を示す図である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成7年8月23日

【手続補正1】

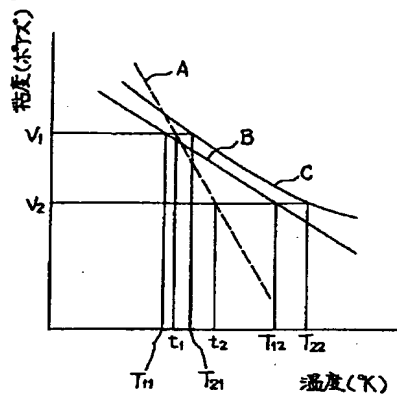
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



(C) WPI / DERWENT

AN - 1996-429082 [43]
 AP - JP19950015646 19950202
 CPY - HITK
 DC - A89 G08 P84 S06
 FS - CPI;GMPI;EPI
 IC - G03G9/08 ; G03G9/087
 MC - A08-C01 A08-D01 A12-L05C2 G06-G05
 - S06-A04C1
 PA - (HITK) HITACHI METALS LTD
 PN - JP8211646 A 19960820 DW199643 G03G9/08 005pp
 PR - JP19950015646 19950202
 XA - C1996-135022
 XIC - G03G-009/08 ; G03G-009/087
 XP - N1996-361447
 AB - J08211646 A toner is obtd. by mixing toner particles including a
 fixing resin of 3 - 40 KOH mg/g of acid value and a colouring agent,
 and crosslinking particles crosslinkable with the resin on heating.
 0.1-10 pt.wt. of the crosslinking agent is used per 100 pts.wt. of the
 fixing resin.
 - ADVANTAGE - Offset-proof characteristics are improved. The toner can
 be fixed without being affected by temp.
 - (Dwg.0/1)
 IW - TONER HEAT FIX IMPROVE OFFSET RESISTANCE COMPRISE MIXTURE TONER
 PARTICLE FIX RESIN COLOUR AGENT CROSSLINK PARTICLE
 IKW - TONER HEAT FIX IMPROVE OFFSET RESISTANCE COMPRISE MIXTURE TONER
 PARTICLE FIX RESIN COLOUR AGENT CROSSLINK PARTICLE
 NC - 001
 OPD - 1995-02-02
 ORD - 1996-08-20
 PAW - (HITK) HITACHI METALS LTD
 TI - Toner for heat fixing with improved offset resistance - comprising
 mixt. of toner particles including fixing resin and colouring agent
 and crosslinking particles
 A01 - [001] 018 ; P0000 ;
 - [002] 018 ; ND01 ; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606 ; N9999 N6439 ; B9999
 B4751 B4740 ; B9999 B4682 B4568 ;
 - [003] 018 ; A999 A157-R ;

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.